

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

004497574

WPI Acc No: 1986-000918/198601

XRAM Acc No: C86-000314

XRFX Acc No: N86-000698

**Electrostatographic toner based on polystyrene resin - has high  
polydispersing and release agent contg. soft ester having low fixing  
temp. and avoids offset**

Patent Assignee: KONISHIROKU PHOTO IND CO LTD (KONS )

Inventor: AKIMOTO K; SHIROSE M; TAKAGIWA H; TAKAHASHI J; UCHIDA M

Number of Countries: 002 Number of Patents: 004

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 3519242	A	19851219	DE 3519242	A	19850529	198601 B
JP 60252361	A	19851213	JP 84107447	A	19840529	198605
JP 60252362	A	19851213	JP 84107448	A	19840529	198605
JP 60252363	A	19851213	JP 84107449	A	19840529	198605

Priority Applications (No Type Date): JP 84107449 A 19840529; JP 84107447 A  
19840529; JP 84107448 A 19840529

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 3519242	A	32		

Abstract (Basic): DE 3519242 A

Toner for developing electrostatic charge images contg.; (a) a binder resin, consisting of a styrene polymer obtd. by polymerising styrene monomer(s) and opt. another vinyl monomer and having a Mw/Mn ratio of at least 3.5, and (b) a release agent, contg. more than 20 wt.% ester component, which has a deg. of needle penetration not more than 4.

Pref. the toner contains 1-20, esp. 1-10 wt.% (b) w.r.t. (a). It can also contain; (c) a polyolefin wax, the (b):(c) wt. ratio pref. being 0.5-10:1; and (d) a diamide, pref. in a (b):(d) wt. ratio of 1:0.5-10.

USE/ADVANTAGE - The toner is useful in electrostatic copying and printing. It can be fixed at min. temp., has satisfactory properties for preventing offset, good flow and durability and can give numerous visible copies with high quality and high speed.

0/0

Title Terms: ELECTROSTATOGRAPHIC; TONER; BASED; POLYSTYRENE; RESIN; HIGH;  
POLY; DISPERSE; RELEASE; AGENT; CONTAIN; SOFT; ESTER; LOW; FIX;  
TEMPERATURE; AVOID; OFFSET

Derwent Class: A13; A89; G08; P84; S06

International Patent Class (Additional): G03G-009/08

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A04-C01; A12-L05C2; G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C1

Plasdoc Codes (KS): 0034 3003 0222 0224 0231 0232 0236 0304 0305 0306 0307  
0495 3034 0503 3014 3042 0530 0531 0538 2315 2511 2585 2586 3253 2667  
2806 2808

Polymer Fragment Codes (PF):

\*001\* 014 034 039 04- 041 046 051 055 056 074 076 077 081 082 13- 27& 273  
28& 311 314 44& 475 55& 575 583 589 590 597 600 604 608 609 658 659  
688 725

Derwent Registry Numbers: 0479-S; 0657-S; 0708-S; 5087-U

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-252361

⑪ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)12月13日

G 03 G 9/08

7381-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑭ 発明の名称 静電荷像現像用トナー

⑮ 特 願 昭59-107447

⑯ 出 願 昭59(1984)5月29日

⑰ 発 明 者	秋 本	国 夫	八王子市石川町2970番地	小西六写真工業株式会社内
⑰ 発 明 者	高 橋	次 朗	八王子市石川町2970番地	小西六写真工業株式会社内
⑰ 発 明 者	高 際	裕 幸	八王子市石川町2970番地	小西六写真工業株式会社内
⑰ 発 明 者	白 勢	明 三	八王子市石川町2970番地	小西六写真工業株式会社内
⑰ 発 明 者	内 田	雅 文	八王子市石川町2970番地	小西六写真工業株式会社内
⑰ 出 願 人	小西六写真工業株式会	社	東京都新宿区西新宿1丁目26番2号	
⑰ 代 理 人	弁理士 大井 正彦			

#### 明 細 書

1. 発明の名称 静電荷像現像用トナー

2. 特許請求の範囲

1) ステレン系単量体による重合体またはステレン系単量体と他のビニル系単量体との共重合体より成りその数平均分子量に対する重量平均分子量の比の値が3.5以上のバインダー樹脂と、エステル成分を20重量%以上含有し針入度が4以下のワックスよりなる離型剤と、ポリオレフィンワックスよりなる離型剤とを含有することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

2) エステル成分を20重量%以上含有し針入度が4以下のワックスよりなる離型剤とポリオレフィンワックスよりなる離型剤との含有比が重量比で0.5～1.0:1である特許請求の範囲第1項記載の静電荷像現像用トナー。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、電子写真法、静電印刷法、静電記録法などにおいて形成される静電荷像を現 するた

めのトナーに関するものである。

(発明の背景)

例えば電子写真法においては、通常、光導電性感光体よりなる静電荷像支持体に帯電、露光により静電潜像を形成し、ついでこの静電潜像を、バインダー樹脂よりなる微粒子体中に着色剤などを含有せしめて形成されるトナーによつて現像し、得られたトナー像を転写紙等の支持体に転写した後、加熱、加圧などによつて定着して可視画像を形成する。

このような静電荷像を経由する可視画像の形成はもちろん高速で達成されることが好ましく、この点から従来においては定着プロセスにおいて熱効率が極めて他の方式に比して有利な熱ローラ定着方式が広く採用されている。

しかるに最近においては、更に一層の高速化が強く要請されており、これを達成するためには、トナー像の定着を高速化することが必須の条件である。

しかして、熱ローラ定着方式においてトナー像

の定着を高速で行うためには、現像に供されるトナーが良好な低温定着性を有することが要求され、そのためにはトナーを構成するバインダー樹脂の軟化点を低下させる必要がある、しかしながら、トナーのバインダー樹脂の軟化点を低下させると、定着時に像を構成するトナーの一部が熱ローラの表面に転移し、これが次に送られて来る転写紙等に再転移して画像を汚す、いわゆるオフセット現象を生じやすくなる傾向がある。

このように高速定着を良好に達成するためには、トナーが、低温定着が可能でしかも非オフセット性の優れたものであることが必要である。

このように高速定着を良好に達成するためには、トナーが、低温定着が可能でしかも非オフセット性の優れたものであることが必要である。

〔従来技術〕

従来において、非オフセット性を有ししかも最低定着温度の低いトナーを得るための技術手段として、例えばバインダー樹脂の数平均分子量 $M_n$ に対する重量平均分子量 $M_w$ の比 $M_w/M_n$ の値を大きくし、

溶融時のトナーの融集力を高める手段、或いはポリプロピレンワックス若しくはポリエチレンワックス等のポリオレフィンワックスよりなる離型剤を含有せしめる手段が知られている。

しかしながら、前者の手段においては、十分な非オフセット性を得られるようにすると最低定着温度が上昇するようになり、これを防止するためにバインダー樹脂を選定するとガラス転移点が低下してトナーが融集し易いものとなる傾向がある。

そこで前者の手段に後者の手段を組み合わせることも考えられるが、ポリオレフィンワックスをトナーに含有せしめる手段においては、ワックスの添加による効果を十分に得るためには、当該ワックスの含有割合を相当に大きくしなければならず、その結果、粉末状のトナーの流動性が低下し、結局現像性及び転写性が低下して良好な可視画像が形成されず、また融集性を帯びる傾向があり、さらには当該トナーと混合されて二成分系現像剤を構成するキャリア、現像スリーブ或いは静電荷像支持体にワックス成分が付着して皮膜を形成して

汚染するようになり、その機能を阻害する欠点がある。また、トナーの効率的な利用を図るためのリサイクルシステム即ち現像に供されたけれども可視画像の形成には関与しなかつたトナーを再び現像器に戻して再び現像に供するシステムにおいてはトナーの流動性が著しく低下するようになり、耐久性が小さい欠点がある。

このようにトナーに離型剤を含有せしめる技術手段においては、1種類の離型剤でトナーにおける十分な低温定着性と離型性及び十分な流動性を得ようとするとは難しく、特に画像の形成をより一層高速で行なう場合には極めて困難である。

〔発明の目的〕

本発明は以上の如き事情に基いてなされたものであつて、その目的は、最低定着温度が低く、しかも十分な離型性を有し、そのうえ流動性が良好でかつ耐久性が大きく、多数回に亘つて優れた可視画像を高速で形成することのできる静電荷像現像用トナーを提供することにある。

〔発明の構成〕

以上の目的は、スチレン系単量体による重合体またはスチレン系単量体と他のビニル系単量体との共重合体より成りその数平均分子量に対する重量平均分子量の比の値が3.5以上のバインダー樹脂と、エステル成分を20重量%以上含有し針入度が4以下のワックスよりなる離型剤と、ポリオレフィンワックスよりなる離型剤とを含有することを特徴とする静電荷像現像用トナーによつて達成される。

以下本発明について具体的に説明する。

本発明においては、スチレン系単量体の1種または2種以上を重合せしめて得られる重合体、またはスチレン系単量体とこれと共重合可能な他のビニル系単量体とを共重合せしめて得られる共重合体であつて、その数平均分子量 $M_n$ に対する重量平均分子量 $M_w$ の比 $M_w/M_n$ の値が3.5以上、好ましくは5以上のものをバインダー樹脂として用い、その粒子中にその他の必要なトナー成分と共に、エステル成分を少なくとも20重量%以上含有しかつ針入度が4以下であるワックスよりなる離型

剤（以下単に「第1の離型剤」ともいう。）と、ポリオレフィンワックスよりなる離型剤（以下単に「第2の離型剤」ともいう。）とを含有せしめて静電荷像現像用トナーとする。

前記スチレン系単量体の具体例としては、例えばスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、*p*-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン等を挙げることができる。

前記スチレン系単量体とビニル系単量体との共重合体としては、スチレン-ブタジエン共重合体またはスチレン-アクリル共重合体が特に好ましい。ここにアクリル成分のためのアクリル単量体としては、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸

エチル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアрил、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニル、 $\alpha$ -クロルアクリル酸メチル、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸プロピル、メタアクリル酸*n*-ブチル、メタアクリル酸イソブチル、メタアクリル酸*n*-オクチル、メタアクリル酸ドデシル、メタアクリル酸ラウリル、メタアクリル酸2-エチルヘキシル、メタアクリル酸ステアрил、メタアクリル酸フェニル、メタアクリル酸ジメチルアミノエチル、メタアクリル酸ジエチルアミノエチル等の $\alpha$ -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、アクリルアミド等のアクリル酸もしくはメタアクリル酸誘導体、その他を挙げるることができる。これらの単量体は単独で或いは複数ものを組合せて用いることができる。

以上のようなスチレン系樹脂は $M_w/M_n$ が3.5以上の値を有するものであるが、 $M_w/M_n$ が5以上のものが望ましく、その分子量が $M_n$ で約2000~30000の値を有するものが特に望ましい。なお $M_w$ 、 $M_n$ および $M_w/M_n$ の値は種々の方法によつて測定することができ、測定方法の相異によつて若干の変動がある。したがつて、本発明においては $M_w$ 、 $M_n$ および $M_w/M_n$ の値を下記の測定法によつて測定したものと定義する。

すなわち、これらの各値はすべてゲル・パーメーション・クロマトグラフィーによつて以下に記す条件で測定された値とする。温度25℃において溶媒（テトラヒドロフラン）を毎分1mlの流速で流し、濃度0.4g/dLのテトラヒドロフラン試料溶液を試料重量として8 $\mu$ l注入し、測定を行う。試料の分子量測定にあつては、該試料の有する分子量分布が、数種の単分散ポリスチレン試料により、作製された検量線の分子量の対数とカウント数が直線となる範囲内に包含される測定条件を選択する。また、本測定にあたり信頼性は上述

の測定条件で行つたNB9706ポリスチレン標準試料（ $M_w=288 \times 10^4$ 、 $M_n=13.7 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n=2.11$ ）の $M_w/M_n$ が $2.11 \pm 0.10$ となる事により確認する。

本発明においては、 $M_w/M_n$ が3.5以上のスチレン系樹脂を用いることにより目的を達することができるが、特に $M_w/M_n$ が5以上のスチレン系樹脂がオフセット防止に有効である。

さらに既述のようなスチレン系樹脂は構成成分として含有される単量体の種類などによつて相異はするが、概して環球法による軟化点が約100~170℃であるものが特に有効であり、またさらにガラス転移点が40℃以上であるものが特に有効である。すなわち軟化点が100℃以下の場合には過粉砕され易く、またトナーフィルム形成現象による静電荷像支持体などの汚染を生じ易い。また軟化点が170℃を超える場合には固いために粉砕が困難となり、しかも定着時に大きな熱量を要するので低温定着性が劣るという欠点がある。一方、ガラス転移点が40℃以下の場合には、通常トナーの保存条件が40℃以下であることからしてコール

ドフロー現象による塊状化を生じ易い。

なお、スチレン系樹脂のガラス転移点は一般に  $M_w/M_n$  の値が大となるにしたがい、幅を持ち、一定の値を示し難い傾向があるので、 $M_w/M_n$  の値が大の樹脂についてはガラス転移点を測定することが困難な場合がある。

前記スチレン系樹脂は下記の方法によつて合成することができる。一般的な重合法を用いると  $M_w/M_n$  が 1.5~3.0 の樹脂が得られる。しかし本発明において用いられる  $M_w/M_n$  が 3.5 以上の樹脂を得るには次の様な方法が用いられる。すなわち、その一方法としては、重合温度を連続的もしくは断続的に変化させて重合する方法がある。また他の一方法としてはジビニル系化合物、トリビニル系化合物を併用して重合する方法がある。さらにまた他の一方法としては、開始剤濃度や連鎖移動剤濃度の異なる数種のモノマーを逐次添加し重合する方法がある。特に比較的低分子量の樹脂に高分子量の樹脂を混合することによつて容易に  $M_w/M_n$  の大きな樹脂を得ることができる。これらの方法

は塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法などで行なうことができる。しかし、得られる樹脂の取扱の易さ、製造コストの低減などの理由により、懸濁重合法が最も好ましい。また、 $M_w/M_n$  を大きくする一方法としては、分子量の異なる数種の樹脂を溶剤に溶解し、減圧乾燥もしくは噴霧乾燥などによつて溶剤を除去し製造する方法もしくは加熱溶解し、ブレンドする方法がある。しかし、本発明の目的とする効果を得るためには、均質に分散しているのが好ましい。本発明に係るスチレン系樹脂の製造方法は例えば英国特許第 1495428 号明細書に記載されている。

本発明トナーに含有される第 1 の離型剤は、エステルをその一成分として含有し、しかもその含有割合が 20 重量% 以上のものであり、他の成分としては高級脂肪酸、高級アルコール、炭化水素等が含まれることもあり、そして針入度が 4 以下のワックスである。またこのワックスはその融点が 60~110℃ であることが好ましい。

以上においてワックスの針入度は、JIS K

2235-1980 に規定された試験方法に準拠して得られる値をいう。即ち試料ワックスを加熱溶融して試料容器にとり、放冷した後、恒温水浴中で温度 25℃ の一定温度に保ち、質量の合計を 100g に規定した針を試料ワックス中に垂直に 5 秒間進入させて、針の進入した深さを 0.1mm まで測定し、これを 10 倍した数値を針入度とする。

また融点は、示差走査熱量測定法 (DSC) によつて求められる。即ち、数種の試料を一定の昇温速度 (10℃/min) で加熱したときの融解ピーク値を融点とする。

第 1 の離型剤の具体例としては、第 1 表に掲げたものを挙げることができる。

第 1 表

第 1 の離型剤	エステル成分		針入度	融点(℃)
	種 類	含有率 (重量%)		
カルナウパウツクス系 1 (野田ワツクス社製)	脂肪酸エステル	80~85	1以下	84
キャンデリラワツクス(特) (野田ワツクス社製)	脂肪酸エステル	24~30	1	66
キャンデリラワツクス系 1 (野田ワツクス社製)	脂肪酸エステル	24~30	2	64
キャンデリラワツクス系 2 (野田ワツクス社製)	脂肪酸エステル	24~30	2	64
ヘキストワツクス E (ヘキストジャパン社製)	モンタン酸のエチレングリコールエステル	50以上	1	78
ヘキストワツクス OP (ヘキストジャパン社製)	モンタン酸のブチレングリコール エステルの部分ケン化物	50以上	1	79
花王ワツクス 85 P (花王石鹼社製)	グリセリントリ12-ヒドロキシ ステアラート	80以上	2	83
ホホバ固体ロウ (野田ワツクス社製)	不飽和アルコールと不飽和酸との エステル	97	2	68~78

本発明トナーに含有される第2の離型剤は、ポリオレフィンワツクスであり、未変性ポリオレフィンワツクスまたはオレフィン成分に対して変性成分がブロック化またはグラフト化された変性ポリオレフィンワツクスの何れであつてもよい。

未変性ポリオレフィンワツクスまたは変性ポリオレフィンワツクスのオレフィン成分は、単一のオレフィンモノマーより得られるホモポリマー型或いはオレフィンモノマーをこれと共重合可能な他のモノマーと共重合させて得られるコポリマー型の何れの型のものであつてもよい。

前記オレフィンモノマーとしては、例えばエチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-2-ペンテン、その他のすべてのオレフィンモノマーを挙げることができる。またオレフィンモノマーと共重合可能な他のモノマーとしては、他のオレフィンモノマーのほか、例えばビニルメチルエーテルなどのビニルエーテル類、例えばビニルアセテートなどのビニルエステル類、例えばフッ化ビニル

などのハロオレフィン類、例えばメチルアクリレート、メチルメタアクリレートなどのアクリル酸エステル類若しくはメタアクリル酸エステル類、例えばアクリロニトリルなどのアクリル酸誘導体、例えばアクリル酸などの有機酸類、など種々のものを挙げることができる。オレフィン成分をコポリマー型のものとする場合においては、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、エチレン-ビニルアセテート共重合体、エチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、エチレン-プロピレン-ビニルアセテート共重合体などのコポリマー型のものであつてよい。

オレフィンモノマー以外のモノマーを用いてコポリマー型のものとする場合においては、ポリオレフィン成分中のオレフィンモノマーによるオレフィン部分の割合が50モル%以上であることが好ましい。

変性ポリオレフィンワツクスにおける変性成分としては、例えば1-フェニルプロペン、スチレン、メチルスチレン、p-エチルスチレン、

p- $\alpha$ -ブチルスチレンなどの芳香族ビニルモノマー、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチルなどの $\alpha$ -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステルモノマーなどを挙げることができる。芳香族ビニルモノマーを変性成分とする場合には当該変性成分の変性ポリオレフィンに対する割合は0.1~15重量%、特に1~10重量%の範囲内が好ましい。また $\alpha$ -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステルを変性成分とする場合には当該変性成分の変性ポリオレフィンに対する割合は0.1~50重量%、特に1~40重量%の範囲内が好ましい。

またこのような未変性ポリオレフィンワックスまたは変性ポリオレフィンワックスはそれ自体が低い軟化点を有するものであることが望ましく、例えばJIS K 2531-1960に規定される環球法により測定したときの軟化点が80~180℃、好ましくは90~160℃であることが望ましい。

第2の離型剤の具体例としては、「ビスコール660P」、「ビスコール550P」(以上、三

洋化成社製)、「ポリエチレン6A」(アライドケミカル社製)、「ハイワックス400P」、「ハイワックス100P」、「ハイワックス200P」、「ハイワックス320P」、「ハイワックス220P」、「ハイワックス2203A」、「ハイワックス4202E」(以上三井石油化学社製)、「ヘキストワックスPE520」、「ヘキストワックスPE130」、「ヘキストワックスPE190」(以上、ヘキストジャパン社製)などの市販されているものの他、例えばメタアクリル酸メチルによりブロック共重合またはグラフト共重合せしめたポリエチレンワックス、メタアクリル酸ブチルによりブロック共重合またはグラフト共重合せしめたポリエチレンワックス、スチレンによりブロック共重合またはグラフト共重合せしめたポリエチレンワックスなどを挙げることができる。

離型剤の含有割合は第1の離型剤と第2の離型剤の総和がバインダー樹脂に対して1~20重量%となる範囲内とされ、好ましくは1~10重量%

となる範囲内である。この割合が1重量%未満では、離型剤としての効果が発揮されず従ってトナーの非オフセット性が改善されず、又、最低定着温度を低下させる効果を得ることができない。一方20重量%を越えると、トナーの流動性が低下するようになり、このため現像性及び転写性が低下して良好な可視画像が形成されず、また現像スリーブ或いは静電荷像支持体に離型剤が付着して皮膜を形成し、その機能を阻害するようになる。

また第1の離型剤と第2の離型剤との含有比は重量比で0.5~10:1であることが好ましく、特に好ましくは0.5~5:1である。第2の離型剤が過小の場合にはトナーの非オフセット性が低く、また第1の離型剤が過小の場合にはトナーの最低定着温度が高くなって定着不良が生じ易い。

本発明トナーは、上述の如き第1の離型剤と第2の離型剤とをその他の必要に応じて添加されるトナー成分例えば着色剤、磁性体、特性改良剤などと共に、既述のバインダー樹脂中に分散含有せしめて成る粉粒体であり、その平均粒径は通常

5~30ミクロンの範囲である。

前記着色剤としては、カーボンブラック、ニグロシン染料(C. I. №50415B)、アニリンブルー(C. I. №50405)、カルコオイルブルー(C. I. №azoec Blue 3)、クロムイエロー(C. I. №14090)、ウルトラマリンブルー(C. I. №77103)、デュボンオイルレッド(C. I. №26105)、キノリンイエロー(C. I. №47005)、メチレンブルークロライド(C. I. №52015)、フタロシアニンブルー(C. I. №74160)、マラカイトグリーンオキサレート(C. I. №42000)、ランプブラック(C. I. №77266)、ローズベンガル(C. I. №45435)、これらの混合物、その他を挙げることができる。これら着色剤は、十分な濃度の可視像が形成されるに十分な割合で含有されることが必要であり、通常バインダー樹脂100重量部に対して1~20重量部程度の割合とされる。

前記磁性体としては、フェライト、マグネタイトを始めとする鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性を示す金属若しくは合金又はこれらの元素を含む化合物、或いは強磁性元素を含まないが適当な熱処理を施すことによつて強磁



性を示すようになる合金、例えばマンガン-銅-アルミニウム、マンガン-銅-鉛などのマンガンと銅とを含むホイスター合金と呼ばれる種類の合金、又は二酸化クロム、その他を挙げることができる。これらの磁性体は平均粒径0.1~1ミクロンの微粉末の形でバインダー中に均一に分散される。そしてその含有量は、トナー100重量部当り20~70重量部、好ましくは40~70重量部である。

前記特性改良剤としては、荷電制御剤、シリカ微粉末などよりなる流動性改善用滑剤その他がある。

本発明トナーは、鉄粉、ガラスビーズ等より成るキャリアと混合されて二成分現像剤とされるが、磁性体が含有されるときはそのまま一成分現像剤として静電荷像の現像に供される。

#### 〔発明の効果〕

本発明トナーは、以上のようにステレン系の重合体または共重合体であつて $M_w/M_n$ の値が3.5以上のものをバインダー樹脂として用い、しかも既述の如き第1の離型剤と第2の離型剤とを含有す

るものであるため、後述する実施例の説明からも明かなように、最低定着温度が低く、しかも十分な離型性を有していて優れた非オフセット性が得られ、そのうえ流動性が良好でかつ耐久性が大きく、これらの結果、画像濃度が高く、優れた可視画像を、低い定着温度でオフセット現象の発生を伴わずに、しかも高速で多数回に亘り安定して形成することができる。そしてリサイクルシステムによる現像プロセスに供したときにおいても、耐久性が優れていて上記特性を安定して得ることができ、キャリア或いは静電荷像支持体、現像剤スリーブのトナーによる汚染が大幅に小さくなる。

本発明トナーが以上の如き優れた特性を有する理由は厳密には解明されていないが、次のようなことが理由の一部であると考えられる。

- ①バインダー樹脂がそれ自体の溶融時の高凝集力による非オフセット性を有すると共に軟化点が高く、最低定着温度を下げる性質のものであること。
- ②トナーに含有される離型剤が1種類のみではなく、互に特性の異なる第1の離型剤と第2の離型

剤とが共にトナーに含有されるため、第1の離型剤のみによつてトナーに必要とされる離型性を得る場合には流動性の低下が大きくなり、また第2の離型剤のみによつてトナーに必要とされる低温定着性を得る場合には流動性が低下ししかも耐久性が小さくなるという各離型剤単独で現われる欠点が現われず、しかも第1の離型剤及び第2の離型剤の各々の有する好ましい効果が十分発揮され、この結果トナーにおいて優れた低温定着性と高い離型性と高い流動性とが共に長期間安定して得られるようになること。

③しかも第1の離型剤は針入度が4以下でありそれ自身硬くて耐久性の大きなものであるため特にリサイクルシステムに供されたときにも流動性が低下するなどの特性の劣化がないこと、またこのように第1の離型剤が硬いものであることからトナーの表面のすべり性が高く、定着性が向上すること。

また本発明トナーは離型剤を含有するものであるが、上述のように良好な流動性を有するものであるため、疎水性シリカ微粉末などの流動性向

上剤の添加が不要となり或いは添加が必要とされる場合であつてもその添加量が僅少量で十分であり、従つて疎水性シリカ微粉末を多量に添加することによる弊害例えば吸湿が高いために疎水性シリカ微粉末により静電荷像支持体の表面が損傷されるなどの問題を招来することがない。

#### 〔発明の実施例〕

以下本発明の実施例について説明するが、これらによつて本発明が限定されるものではない。なお「部」は重量部を指す。

以下の実施例において用いたバインダー樹脂及び離型剤は、次のものである。

#### 〔バインダー樹脂〕

##### 1) バインダー樹脂A

ステレンと、メタアクリル酸メチルと、メタアクリル酸ノブチルとを50:20:30の重量割合で共重合して得られ、高分子量成分と低分子量成分との割合が重量比で40:100であり、 $M_w=130,000$ 、 $M_n=8,000$ 、 $M_w/M_n=16.25$ 、軟化点が135℃の共重合体

## 2) バインダー樹脂B

スチレンと、アクリル酸n-フテルとを85:15の重量割合で共重合して得られ、 $M_w=80,000$ 、 $M_n=15,000$ 、 $M_w/M_n=5.3$ 、軟化点が136℃の共重合体

## 3) バインダー樹脂C(比較用)

バインダー樹脂Aと同様にして得られ、 $M_w=50,000$ 、 $M_n=25,000$ 、 $M_w/M_n=2.0$ 、軟化点が135℃の共重合体

## 〔離型剤〕

## 1) 離型剤a1(第1の離型剤)

「カルナウバワックスA1」(野田ワックス社製)

## 2) 離型剤a2(第1の離型剤)

「キャンデリラワックスA2」(野田ワックス社製)

## 3) 離型剤a3(第1の離型剤)

「ヘキストワックスE」(ヘキストジャパン社製)

## 4) 離型剤a4(第1の離型剤)

「ヘキストワックスOP」(ヘキストジャパン社製)

## 5) 離型剤a5(第1の離型剤)

「ホホバ固体ロウ」(野田ワックス社製)

## 6) 離型剤b1(第2の離型剤)

「ビスコール660P」(三洋化成社製、ポリプロピレンワックス)

## 7) 離型剤b2(第2の離型剤)

「ハイワックス400P」(三井石油化学社製、ポリエチレンワックス)

## 8) 離型剤c1(比較用)

「ライスワックスF-1」(野田ワックス社製、脂肪酸エステル含有率93~96重量%、針入度6、融点79℃)

## 9) 離型剤c2(比較用)

合成ワックス(脂肪酸エステル含有率10重量%、針入度1、融点64℃)

各実施例及び比較例においては、示された処方の材料を、バインダー樹脂の軟化点よりも10℃低い温度に設定されたエクストルuderにより混練し、冷却(水冷)後粉砕し、分級する方法により、平均粒径11 $\mu$ mの粒子より成るトナー粉末

を得、これに0.8重量%の疎水性シリカ微粉末を添加してトナーを製造した。

## 実施例1

バインダー樹脂A	100部
離型剤a1	2部
離型剤b1	2部
カーボンブラック「モーガル」(キャボット社製)	10部

## 実施例2

バインダー樹脂A	100部
離型剤a2	2部
離型剤b2	2部
カーボンブラック「モーガル」	10部

## 実施例3

バインダー樹脂A	100部
離型剤a3	2部
離型剤b1	2部
カーボンブラック「モーガル」	10部

## 実施例4

バインダー樹脂B	100部
離型剤a4	2部

離型剤b1	2部
カーボンブラック「モーガル」(キャボット社製)	10部

## 実施例5

バインダー樹脂B	100部
離型剤a5	2部
離型剤b2	2部
カーボンブラック「モーガル」	10部

## 比較例1

バインダー樹脂B	100部
離型剤a2	4部
カーボンブラック「モーガル」	10部

## 比較例2

バインダー樹脂A	100部
離型剤c1	2部
離型剤b1	2部
カーボンブラック「モーガル」	10部

## 比較例3

バインダー樹脂A	100部
離型剤b1	4部
カーボンブラック「モーガル」	10部

## 比較例 4

バインダー樹脂 A	100 部
離型剤 c 2	2 部
離型剤 b 2	2 部
カーボンブラック「モーガル」	10 部

## 比較例 5

バインダー樹脂 B	100 部
離型剤 a 1	2 部
離型剤 b 1	2 部
カーボンブラック「モーガル」	10 部

以上の実施例 1～実施例 5 で得られたトナーをそれぞれ「トナー 1」～「トナー 5」とし、比較例 1～比較例 5 で得られたトナーをそれぞれ「比較トナー 1」～「比較トナー 5」とし、これらのトナーの各々について流動性の指標として、流動性の高い粉粒体ほど圧縮度が小さいことを利用して直径 28 mm、容積 100 cc の容器に上方から 100 メンシユの篩を通して試料を被充填し、重量を測定して静かさ密度を求めた。

また上記トナーの各々と、樹脂被膜が施された

鉄粉より成るキャリアとを混合してトナー濃度が 2 重量% の現像剤を調製し、その各々により、トナーのリサイクルシステムを有する電子写真複写機「U-B」x 4500」（小西六写真工業社製）を用いて<sup>温度</sup>20℃、相対湿度 60% の環境条件下において静電荷像の現像、転写紙へのトナー像の転写及びトナー像の熱ローラ定着器による定着の工程による実写テストを行ない、感光体ドラム表面へのトナーの一次付着量、転写紙への転写率及び得られた複写画像の画像濃度を測定した。ここにトナーの一次付着量は、いわゆるベタ熱電位が 1100 V の箇所における単位面積当たりのトナー付着量である。また多数回に亘る実写テストを繰返した後のトナーの静かさ密度を求めた。

更にすべてのトナーの各々について、その最低定着温度及びオフセット発生温度を求めた。

最低定着温度については、表層がテフロン（デュポン社製ポリテトラフルオロエチレン）で形成した熱ローラと、表層を、シリコンゴム「KE-1800

R TV」（信越化学工業社製）で形成した圧着ローラとより成る定着器により、64 g/m<sup>2</sup>の転写紙に転写せしめた試料トナーによるトナー像を線速度 200 mm/秒の高速で定着せしめる操作を、熱ローラの設定温度を 100℃より 5℃づつ段階的に高くした各温度において繰返し、形成された定着画像に対してキムワイプ指擦を施し、十分な耐指擦性を示す定着画像に係る最低の設定温度をもつて最低定着温度とした。

なおここに用いた定着器はシリコンオイル供給機構を有さぬものである。

またオフセット発生温度の測定は、最低定着温度の測定に準じて、トナー像を転写して上述の定着器により定着処理を行ない、次いで白紙の転写紙を同様の条件下で定着器に送つてこれにトナー汚れが生ずるか否かを観察する操作を、前記定着器の熱ローラの設定温度を順次上昇させた状態で繰返し、オフセット発生温度を求めた。

結果は第 2 表に示す通りである。

また、疎水性シリカ微粉末の添加の有無による

流動性の差を調べるために、以上のトナー 1～5 及び比較トナー 1～5 の各々において、疎水性シリカ微粉末を添加する前のトナー粉末についての静かさ密度を求めた。結果を第 2 表に併せて示す。

第 2 表 (その1)

試 料	最低定着温度 (℃)	オフセット発生温度 (℃)	一次付着量 (mg/cm <sup>2</sup> )	転写率 (%)
トナー-1	160	230以上	0.74	91
トナー-2	160	230以上	0.73	90
トナー-3	165	230以上	0.73	92
トナー-4	155	230以上	0.72	92
トナー-5	165	230以上	0.73	91
比較トナー-1	165	180	0.73	90
比較トナー-2	160	230以上	0.72	83
比較トナー-3	210	230以上	0.55	65
比較トナー-4	160	210	0.64	80
比較トナー-5	160	200	0.70	80

第 2 表 (その2)

試 料	画像濃度	静カサ密度 (g/cc)		
		初 期	実写テスト後	シリカ添加前
トナー-1	1.32	0.39	0.38 (2万コピー後)	0.32
トナー-2	1.34	0.40	0.38 (2万コピー後)	0.32
トナー-3	1.31	0.39	0.37 (2万コピー後)	0.31
トナー-4	1.33	0.39	0.37 (2万コピー後)	0.32
トナー-5	1.31	0.39	0.38 (2万コピー後)	0.30
比較トナー-1	1.30	0.40	0.37 (5000コピー後)	0.32
比較トナー-2	1.31	0.40	0.31 (2000コピー後)	0.32
比較トナー-3	1.00	0.38	0.31 (5000コピー後)	0.29
比較トナー-4	1.10	0.40	0.32 (5000コピー後)	0.31
比較トナー-5	1.20	0.39	0.32 (5000コピー後)	0.30

第2表の結果から明らかなように、本発明に係るトナー-1~5によれば、何れも、オフセット発生温度が高く、優れた非オフセット性が得られ、しかも最低定着温度が低く、優れた低温度定着性が得られ、そのうえ流動性が高く、画像濃度が十分大きく、さらに実写テストを2万回繰返した後においても高い流動性が依然と保持されていて、耐久性が大きく、結局低い定着温度でしかも高速で多数回に亘って鮮明な優れた可視画像を安定に形成することができる。またトナーによる汚染の有無を調べたところ、キャリア、感光体及び現像スリーブの何れも汚染されていなかった。

これに対して、比較トナー-1によれば含有する離型剤が第1の離型剤のみであるためオフセット発生温度が低く、非オフセット性が劣り、5000コピーでオフセット現象が著しく発生して画像汚れが甚しかつた。比較トナー-2によれば第1の離型剤の代りに針入度が4を超える離型剤を用いているため、耐久性が小さく、わずか2000コピー後でトナーホタル(トナーが現像器中での攪拌により触

着集し、これが感光体表面に付着し、さらに紙に転写定着されたときに、このトナーの凝集体の周囲が白ヌケする現象をいう。)が発生し、画像の品質が劣つたものとなつた。比較トナー-3によれば含有する離型剤が第2の離型剤のみであるため、最低定着温度が高く、低温度定着性に劣り、5000コピーで定着不良となり、画像濃度が著しく低下した。比較トナー-4によれば第1の離型剤の代りにエステル成分が20重量%未満の離型剤を用いているため、画像濃度が低く、実用複写可能回数が5000回と耐久性が小さかつた。比較トナー-5によればバインダー樹脂がMw/Mnの値が3.5未満のものであるため、オフセット発生温度が低く、5000コピーで画像の汚れが著しくなり、実用に供することが困難となつた。

代 理 人 井 堀 士 大 井 正 彦

